

<報文>高炉スラグ中の硫黄の挙動に関する研究

著者	佐藤 清二, 徳田 昌則, 大谷 正康
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	33
号	2
ページ	115-126
発行年	1978-03-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32745

高炉スラグ中の硫黄の挙動に関する研究

佐藤 清二* 徳田 昌則* 大谷 正康*

Study on the Behaviour of Sulfur in Blast Furnace Slag. By Seiji SATO, Masanori TOKUDA and Masayasu OHTANI.

The 'yellow water' which is occasionally found during the use of blast furnace slag for public works such as road construction and has been alleged as a cause of water pollution with large values of chemical oxygen demand (COD) is identified as the dissolution of sulfur in the slag into the environment and the formation of polysulfide ions.

The behaviour of sulfur in the molten and solidified slag during the treatment for the prevention of occurrence of the 'yellow water' has been investigated.

The following results are obtained:

1) The use of oxidizing gas for the slag in the molten state results in a sufficient rate of sulfur removal with a fairly small efficiency of gas utilization.

2) Addition of oxidizing compounds such as Fe_2O_3 into molten slag seems to be effective in the reduction of the amount of dissolved sulfur, on one hand, by the removal of the part of sulfur with the dissociated oxygen and, on the other, by the stabilization of sulfur compounds in the solidified slag by conversion of CaS to FeS .

(Received Nov. 16, 1977)

1. 緒 言

高炉スラグは現在銑鉄トンあたり約 350 kg 生産され、その生産量は 1975 年度では約 3000 万トンにも達している。

高炉スラグの化学組成は基本的には原料配合条件により決まり、部分的には操業条件によっても変化する。その代表例を Table 1 に示す¹⁾。

Table 1. Chemical composition of blast furnace slags.

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	MnO (%)	FeO (%)	P ₂ O ₅ (%)	S (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	ZnO (%)	C (%)
A*	41.4	32.1	16.3	5.68	0.69	0.50	0.08	1.03	0.50	0.32	0.57	0.004	0.22
B	42.9	36.1	15.1	3.55	0.12	0.43	0.005	0.74	0.48	0.44		0.006	
C	44.1	33.1	15.7	3.48	0.90	1.15	0.007	0.67	0.58	0.44		0.009	
D	41.2	32.2	14.6	9.4	0.58	0.22		1.20	1.15				

* used in the present study.

高炉スラグの利用は古くから試みられ、日本においてもセメント、肥料あるいは埋立材などとして多方面に活用されてきた²⁾。このような工業製品としての高炉スラグの化学的および物理的性質はその化学組成に依存するばかりでなく、その冷却条件に大きく依存することが知られている。用途の多様性に応ずるには製造条件と品質との関係を十分に定量的に把握する必要があるが、この分野の研究は十分でなく、とくに構成成分の挙動や鉱物相に関する基礎的なデータを体系的に蓄積す

選鉱製錬研究所報告 第 748 号 第 94 回日本鉄鋼協会 (昭和 52 年 10 月) にて発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 沼田晋一: スチールデザイン No.167.

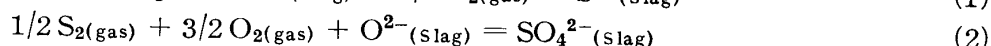
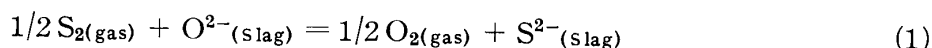
2) たとえば、鉄鋼業におけるスラグの発生と その利用について、第 43 回西山記念技術講座, 1977, 日本鉄鋼協会。

ることが緊急の課題となっている。

高炉スラグの利用に際しての一つの問題として、黄色水の発生の問題が指摘されている^{3~7)}。本報はこの問題と密接に関係する高炉スラグ中の硫黄の挙動に関して実験的に調査したものである。

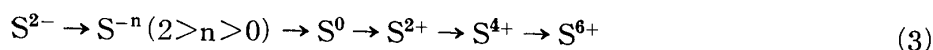
2. 問題の位置づけ

高炉による製鉄工程では鉱石やコークス中に含まれる硫黄を高炉スラグに吸収させる。高炉スラグ中での硫黄の存在形態やその溶解度は酸素分圧や温度さらにスラグの塩基度に大きく左右される。たとえば、Fincham と Richardson⁸⁾によれば、ガス相と熔融スラグ間での硫黄に関する反応は次式で表される。

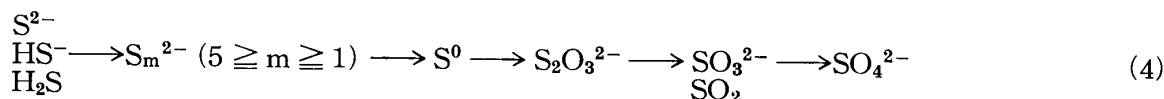


低酸素分圧側では (1)、高酸素分圧側では (2) の反応が各々優勢で、たとえば 1500°C において、37 CaO—36 SiO₂—27 Al₂O₃ 組成のスラグは、1% の SO₂ を含むガスと接する場合、P_{O₂} < 10⁻⁷ では S²⁻ の形で、また P_{O₂} > 0.2 では SO₄²⁻ の形で各々 0.003% 以上の S を含有する。

通常の操業条件では、スラグ中には約 1% 前後の硫黄が溶解しており、熔融スラグ中でのその化学的形態はほとんどが S²⁻ イオンと考えられる。この S²⁻ は熔融スラグが、凝固、冷却過程を経て常温に至る間に、溶解度の変化および、雰囲気ガス成分との反応を通して種々の形態に変化し得る。



常温において大気中の酸素分圧の下では、最終的に安定な硫黄の形態は SO₄²⁻ であり、凝固スラグ中の S²⁻ は雰囲気中の酸化条件に従って、種々の酸化速度で、以下の経路を経て SO₄²⁻ まで酸化されると考えられる。



実際には、温度、酸素の供給速度、あるいは、水溶液の場合には pH などの反応条件に応じて反応経路を後述するように種々に変化する。また、Sm²⁻ は多硫化物の水溶液中でのイオン形態で、黄色を呈する。

以上のことから、スラグに関係した黄色水発生の問題は、スラグ中の硫黄が水中に溶出して S²⁻ から SO₄²⁻ へ酸化される過程で、多硫化イオン Sm²⁻ の形態で存在する状態と位置づけられる。したがって、S²⁻ (水中では通常は HS⁻) や Sm²⁻ の存在は水中での酸素の供給不足の状態と対応し、黄色度は COD (Chemical Oxygen Demand) の大きさを示す尺度ともみなすことができる。

かくして、黄色水問題との関連で高炉スラグ中の硫黄の挙動を考える際には、熔融状態、凝固過程、冷却過程および常温で大気および水と接触した状態の各段階での挙動を明らかにする必要がある。本報告ではこの中でとくに熔融状態でのスラグに種々の処理を施した場合の硫黄の挙動を実験的に明らかにした。

3. 処理方法と効果の関係

黄水発生の問題は、前述の如く基本的には高炉スラグ中の硫黄の溶出と関係づけて考えることが

3) 今西信之, 篠原克文, 川井隆夫, 藤田勇雄: 鉄と鋼, **62** (1976), S. 435. **63** (1977), S. 62.

4) 小舞忠信, 春名淳介, 水上義正, 田中昭男: 鉄と鋼, **63** (1977), S. 61.

5) 佐々木 稔, 榎戸恒夫: 鉄と鋼, **63** (1977), S. 63.

6) 板谷 宏, 荒谷復夫, 船越督己: 鉄と鋼, **63** (1977), S. 426.

7) 越田孝久, 小笠原武司, 畑 俊彦: 鉄と鋼, **63** (1977), S. 428.

8) C.J.B. Fincham & F.D. Richardson.: Proc. Roy. Soc., A **223**, **40** (1954), 40.

できる。すなわち、 S^{2-} としての溶出量の低下もしくは溶出速度の低下を保証できれば、COD の急激な上昇を回避でき、あるいは S^{2-} そのものを除去（スラグ外に除去するか SO_4^{2-} の形まで酸化する）できれば水中での硫黄による酸素の消費そのものが無くなる。そのような効果をもたらし得るとして従来経験的に試みられている処理とその際に考えられる反応との関係を Fig. 1 に総括して示した。

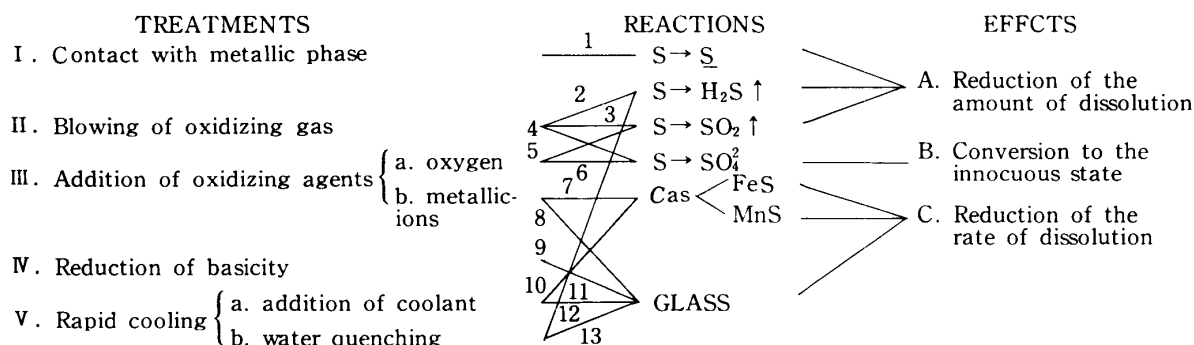


Fig. 1. Diagram showing the correlation between the treatments of molten slag and the effects on the prevention of occurrence of 'yellow water.'

処理方法 (I) は現実的ではないがメタル相とスラグ相とを接触させ、スラグ中の硫黄をメタル相に移行させることによりスラグからの硫黄の溶出量を低下させる。

処理方法 (II) では、酸化性ガスを吹込み反応 (2, 3) によりスラグ中の硫黄を低下させ、あるいは反応 (4) により無害化をはかる。

処理方法 (III) では、酸化剤を添加する。(a) は酸化剤から解離する酸素を利用して処理 (II) と同様の効果を期待する。

また (b) では、金属イオンが反応 (9) により、スラグ中の CaS を水に難溶性の硫化物に変えることにより硫黄の溶出速度低下の効果を期待する。また、添加に伴う温度降下によって凝固の促進効果をも期待する。

処理方法 (IV) では、塩基度を低下することにより、また、処理方法 (V) では、スラグを急冷することによって各々ガラス化を促進し、硫黄の溶出速度の低下をはかる。

本研究では、これらの処理のうち、II および III について、硫黄の酸化挙動および凝固スラグ中の硫黄の形態について検討を加えた。とくに III については、熔融スラグ中での硫黄の硫酸塩までの酸化の可能性について検討した。

4. 実験方法

4.1 酸化性ガスによる酸化

処理方法 (II) の実験に使用したスラグ試料 ($40 CaO-40 SiO_2-20 Al_2O_3-1.8 S wt\%$) は市販の特級 $CaCO_3$ を分解して得られた CaO と試薬特級 SiO_2 、同じく試薬特級の Al_2O_3 を混合し、 $1500^\circ C$ で黒鉛るつぼを用い 1 時間溶解した後に化学試薬の CaS を添加し、良く攪拌した後、鉄板上に急冷し、粉碎して得た。このようにして調整した試料中の硫黄は、分析誤差を考慮すれば全量が S^{2-} の状態にあることを確認し、これを前提にして以後の実験における脱硫率の計算を行なった。

加熱は横型シリコニット抵抗炉で全 S 量として $1.8 wt\%$ を含んだ合成スラグ約 $2 g$ をアルミナボート ($14 \times 10 \times 80 mm$) 内に入れ、所定の温度に達した後アルミナボートを均熱部に入れ溶解する。また雰囲気は、所定の温度に達するまでは Ar とし試料が均熱部に入った後に酸素または空気に切り換えて脱硫実験を行ない、含有硫黄の変化量より酸化速度を求めた。温度は $1510^\circ C$ 、ガス

流量は 168 cc/min~2900 cc/min まで行なった。ガス中の S の分析は過酸化水素水に吸収させて水酸化ナトリウム標準溶液 (N/50) で滴定する方法によった。

4.2 酸化剤の添加による酸化

処理方法 (III) の実験で使用したスラグは合成スラグ (40 CaO—40 SiO₂—20 Al₂O₃—1.8 S wt%) と実験室で再溶解した実際の高炉スラグ (滓畑から採取したもの, 以下 BFS と略記する) である。

再溶解は 10 KHz 高周波炉を用いて BFS を黒鉛ルツボ中で溶解し, 1500°C で約 5 分間保持した後に鉄板上に急冷して作った試料 (以下 BFR と略記する) である。

酸化実験は, 試料 BFR を還元性雰囲気または Ar 雰囲気でアルミナルツボ内で溶解し, 実験温度 1500°C に達した後, 酸化剤としては Fe₂O₃, MnO₂ および KMnO₄ など各々 5~10 wt% 添加した。5~30 分間保持後急冷もしくは徐冷した試料中の S²⁻, SO₄²⁻⁹⁾ および全 S 量の分析および組織観察を行なった。

酸化速度の測定には, ひずみ計を利用した熱天秤を用いた。実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。

加熱にはシリコニット抵抗炉を用い, BFR 約 5 g と 5~10 wt% の酸化剤を混合し, 白金ルツボ (30 cc) に入れ, 所定の温度 (1450°C) に達した後に白金ルツボを均熱部に入れ, 天秤につるす。試料が均熱部に入った時点から重量変化をひずみ計で測定し, ペンレコーダに記録させる。

雰囲気は Ar (200~500 cc/min) とし, 熱やガスによる浮力のない条件で実験を行なった。

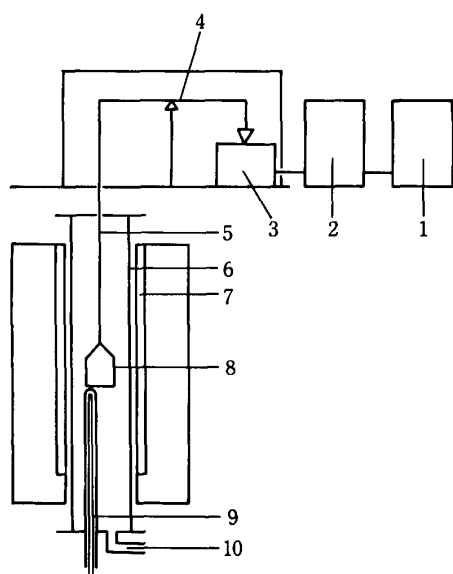


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Penrecorder, 2. Strain gauge meter, 3. Strain gauge, 4. Balance, 5. Pt wire, 6. Alumina reaction tube, 7. SiC, 8. Pt crucible, 9. Thermocouple, 10. Ar gas inlet

5. 実験結果

5.1 酸化性ガスによる脱硫

酸素および空気による合成スラグの脱硫速度の測定結果の一例を Fig. 3 に示す。脱硫率 70% 程度までは, 直線的に反応が進行しており, 速度も大きい。曲線 1 と 4 では酸素の供給速度はほぼ等しく, Po₂ が異なる。初期脱硫速度を比較すると各々 $5.9 \times 10^{-5} \text{ mol/min} \cdot \text{cm}^2$ および $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/min} \cdot \text{cm}^2$ となり, 脱硫速度は Po₂ にほぼ比例していることが分る。しかし酸素が 168 cc/min 以上では流量依存性がなくなっている¹⁰⁾。

5.2 酸化剤の添加による脱硫

ひずみ測定計器を用いて BFR と各種酸化剤の混合試料の重量減少を測定した結果を Fig. 4 に示す。

試料が BFR の場合には, 本測定条件における昇温過程での重量変化は 1~2% と僅かであり, 測定前後の重量変化は硫黄含有量の変化にほぼ対応することを化学分析で確かめた, また SO₄²⁻ 濃度は定量限界以下であった。

酸化剤としては Fe₂O₃, MnO₂ および KMnO₄ を使用した。KMnO₄ は強力な酸化剤なので Fe₂O₃ や MnO₂ との比較のために用いた。

9) 池上卓穂, 神森大彦: 金属学会分科会報告, VII-B, 1952.

10) A.D. Pelton, J. Brucesee, & J.F. Elliott: Met. Trans. 5[2] (1974), 1163.

Fig. 4 に示す様に酸化物の添加によって、脱硫は初期段階で急速に進行することがわかる。また脱硫量は Fe_2O_3 , MnO_2 , KMnO_4 の順に増加し、添加量を増せば増加する。

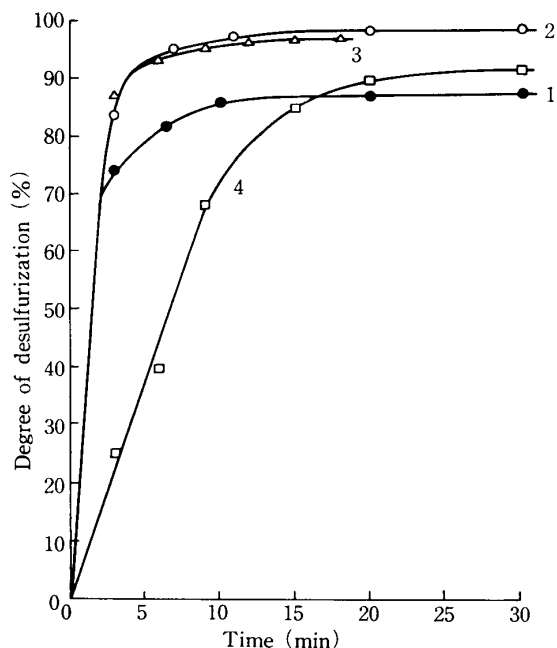


Fig. 3. Desulfurization curves of synthetic slag in a flow of oxygen or air.
1. 168 (cc/min) O_2 , 2. 550 (cc/min) O_2 , 3. 850 (cc/min) O_2 , 4. 850 (cc/min) air.

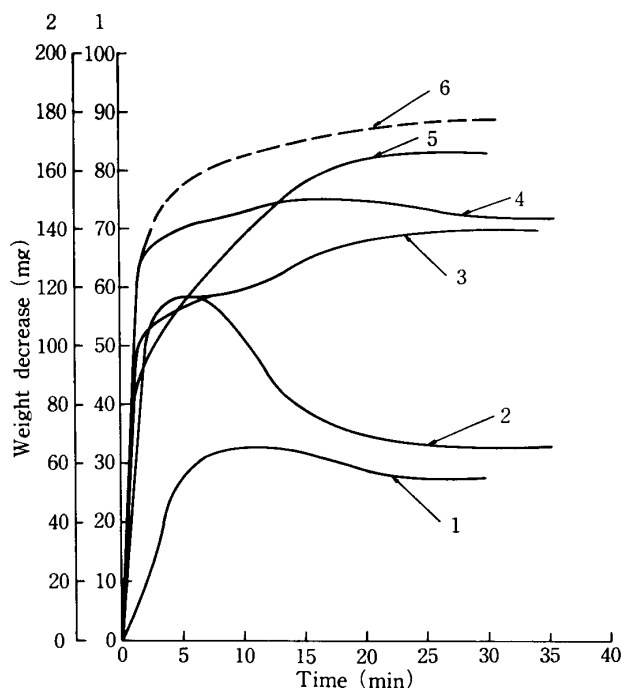


Fig. 4 Desulfurization curves of remelted blast furnace slag (BFR) by various oxidizing agents at 1450°C .
1. 5% Fe_2O_3 , 2. 10% Fe_2O_3 , 3. 5% MnO_2 , 4. 10% MnO_2 , 5. 5% KMnO_4 , 6. 10% KMnO_4 . The scale 2 corresponds to the curve 6.

反応の進行状態を観察すると、初期の急速な進行に対応してガスが発生し、浴面がふくれ上る現象が認められる。この現象はとくに Fe_2O_3 を添加した場合に顕著に観察され、極端な場合にはつばからあふれ出る場合もある。この原因は、 Fe_2O_3 の場合分解温度が高いことと粒子径が大きいため溶解速度が相対的に小さく、液相内に残留する結果として液相の粘性が他の場合に比べ著しく増大したためと思われるが、詳細な機構についてはなお、検討を要する。 Fe_2O_3 10 wt% を添加した場合には、5分で重量減少量が最大になり、時間の経過に従ってみかけ上重量が増加している

Table 2. Results of desulfurization of slag by various oxidizing agents.

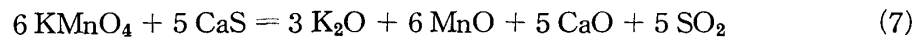
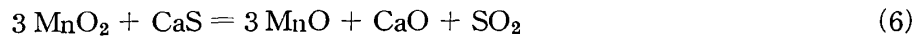
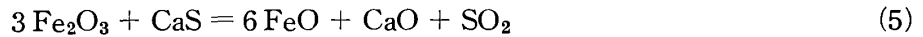
oxidizing agents	amount added (wt %)	decrease of S (wt %)		oxidizing efficiency η (%)
		theoretical ΔS_{th}	actual ΔS	
Fe_2O_3	5	0.33	0.26	79
	10	0.66	0.30	45
MnO_2	5	0.61	0.71	116
	10	1.22	1.20	98
KMnO_4	5	0.86	0.85	99
	10	1.72	1.74	101

$$\eta (\%) = \Delta S / \Delta S_{th} \times 100$$

が、この現象は、上述のように、ガスがスラグ内に閉じこめられ、その結果生じる浮力の効果により、みかけ上大きな重量減少が観察され、ガスの離脱とともに、本来の重量に戻る過程とみなされる。したがって、他の曲線においても、初期の重量減少値にはこの浮力の効果が一定程度含まれていると考えられる。

各種酸化剤による結果を Table 2 に一括した。数値は 2~5 回の測定の実測値である。

ここに理論減少量とは、各酸化物が各々以下の反応により、硫黄を酸化除去するとして計算した値である。



MnO_2 および KMnO_4 の場合は解離した酸素が極めて有効に脱硫に利用されている。ただし、これらの酸化物の解離温度は MnO_2 (1172°C)、 KMnO_4 (200°C) と低いので、添加方法が不適切な場合には利用率が極端に悪くなる。なお、 MnO_2 5% 添加の場合には、利用率が常に 100% を大きく上回る結果が得られた。用いた試薬 MnO_2 は十分に純度が高いので、3~4 cm^3 に相当する過剰の酸素は酸化剤に吸着あるいは投入時にまぎこまれて供給されたと思われる。

一方、 Fe_2O_3 は、他の 2 者に比較すれば低い利用率しか得られなかった。これは異常なガス発生現象を抑え切れず、測定が困難なことに関係していて、他の酸化剤の場合も含め、添加方法になお検討を要すると思われる。

5.3 酸化剤を添加したスラグの凝固組織

処理 (III) の b) に示した金属イオンの添加の効果を凝固組織を観察して調べた。すなわち、添加された過酸化物は、解離酸素により、前述の反応式 (5)~(7) にしたがって一部の硫黄を酸化除去する一方、残留する金属イオンはスラグの凝固過程で、水に難溶性の硫化物を形成し得る。この現象は、形式的には以下の反応式で示されよう。

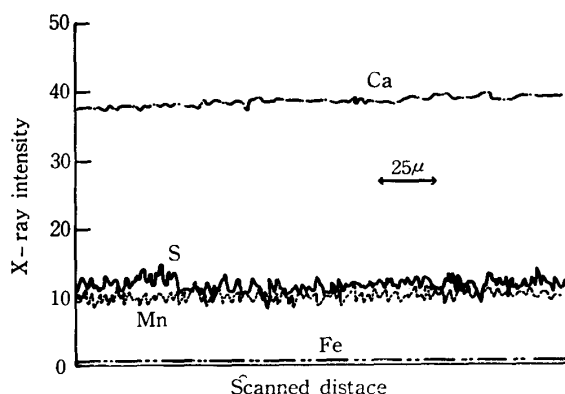


Fig. 5. A result of electron probe microanalysis of a rapidly cooled blast furnace slag.

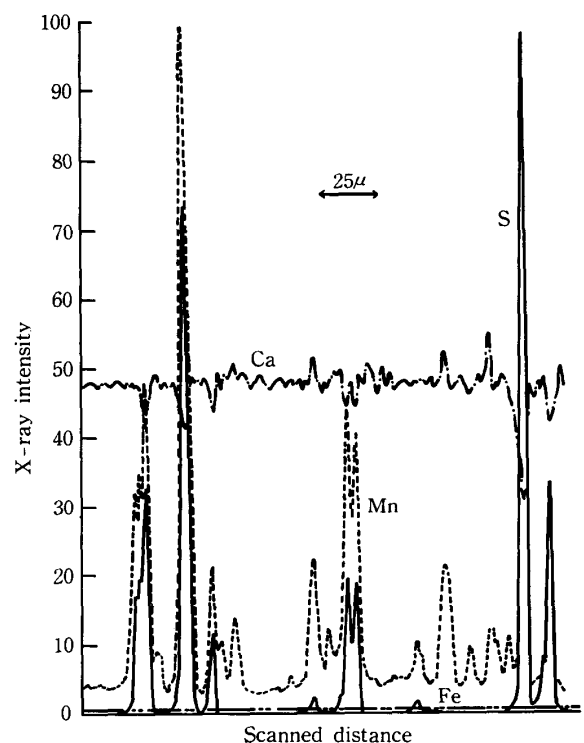


Fig. 6. A result of electron probe microanalysis of a slowly cooled blast furnace slag.



高炉スラグ BFS を 1500°C にて黒鉛ルツボ中で溶解した後、5 wt% MnO_2 を添加、攪拌後、5

分間保持し、鉄板上に急冷して得た試料を EPMA でライン分析した結果を Fig.5 に示す。

MnO₂ を添加したにもかかわらず各元素がほぼ均一分布をなしていることがわかる。また急冷試料と比較するために徐冷試料 (10°C/min) を EPMA でライン分析した結果を Fig.6 に示す。

S と Mn の対応がきわめて顕著であり、これらの正のピーク値に対応して、Ca が負のピークを示している。これは Ca を含む地の組織の中に MnS が析出していることを示すもので、今西ら³⁾も同様の結果を報告している。Fe は少量のため、この図ではピークが認められないが、Fe₂O₃ を添

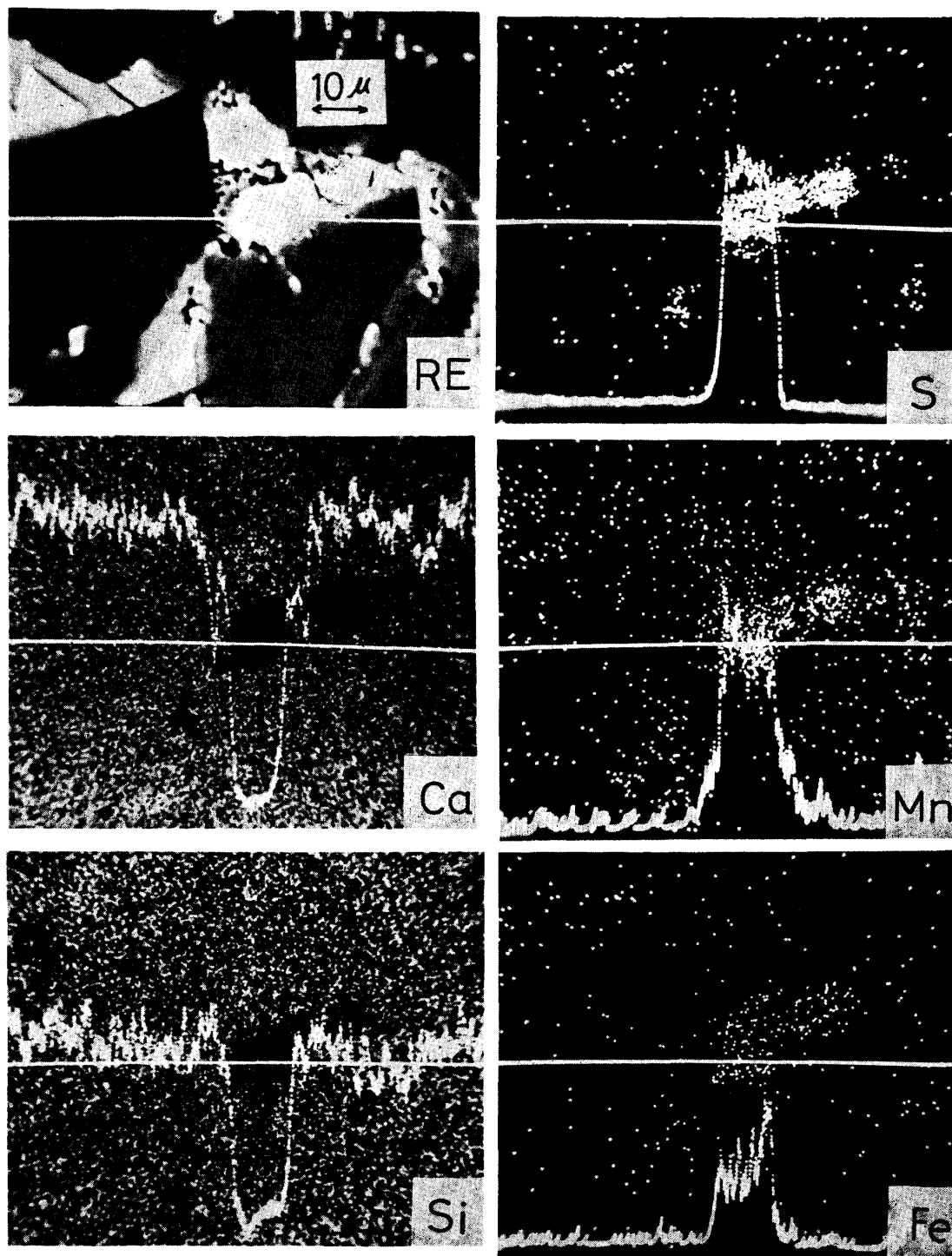


Photo. 1. Characteristic X-ray images of a slowly cooled blast furnace slag obtained by EPMA. (5 wt% MnO was added).

加した試料では S と Fe が良い対応を示している. その例を Photo 1 に示す. 角状に析出している相はメリライトで, この相の外側に FeS の相が析出している. 酸化剤を添加しない場合にも同様の組織写真が得られるが, その場合は CaS が析出しており, Fe₂O₃ の添加により CaS が FeS に変化したことが示されている.

5.4 凝固スラグ中の硫黄の挙動

還元雰囲気 (たとえば, 黒鉛るつぼ中やコークス等との共存下) で熔融状態のスラグ中には, 硫黄は S²⁻ として存在し, これをそのまま徐冷凝固する場合, 通常の化学組成では CaS として, また鉄やマンガンが数 % 以上含まれる場合には, 大部分が FeS や MnS として存在することが明らかとなった.

この状態の S は再度の加熱処理に対して比較的安定であり, 短時間で再溶解すれば, 昇温過程でスラグ中の S 含有量が変化することは認め難い.

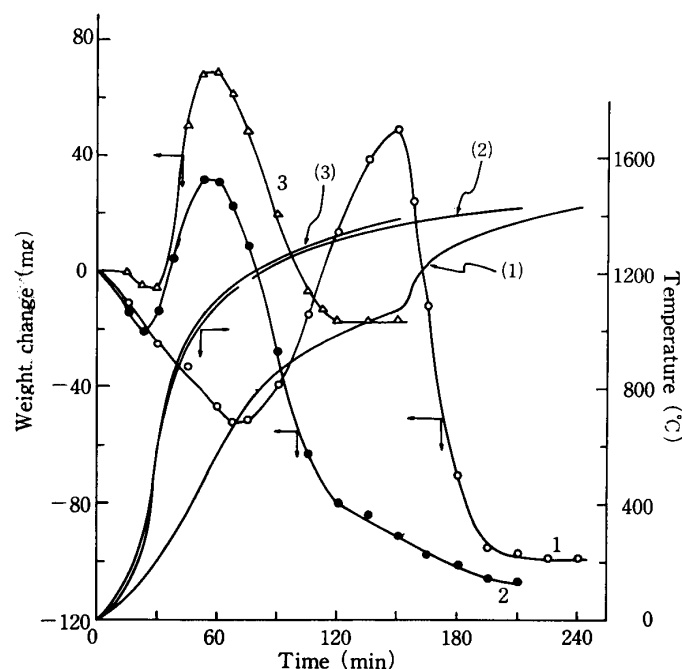


Fig. 7. Weight change of slags during heating up to 1400°C.

1. water quenched slag, 2. BFS slag,
3. BFR slag.

これに反し, 生産現場で処理された実際の高炉スラグ (たとえば BFS) の場合は, 再溶解に際して重量減少が認められ, とくに中性もしくは酸性雰囲気の際に著しい. Fig. 7 は, BFS, BFR, および水砕処理スラグを, 恒温槽内で 110°C 前後で乾燥して付着水分を除いた試料 5 g を白金るつぼに入れ, Fig. 2 の熱天秤装置で室温から昇温しつつ, 試料の重量変化を測定した結果の一例を示している. この場合の雰囲気は空気である.

いずれの試料においても共通に見られる特徴は, 比較的低温域で一旦減少し (以下, 第 I 期と呼ぶ), 極小となった後, 逆に重量が増加し (第 II 期), 1000~1100°C で極大値を経て再度減少する (第 III 期) というパターンである.

第 I 期は Ar 雰囲気下の加熱でもほぼ同様の結果を示し, 結合水の離脱が進行する時期とみなされ, 試料によって減少

量と極小を与える温度が異なる. すなわち, BFR では変化量はほぼ無視でき, BFS では 270°C, 水砕では 650°C に極小値をもつ. 各々, 0.4 および 1.1% 以上の結合水を含有するとみなされる.

第 II 期はスラグ中の S が硫酸塩化される過程とみなすことができる¹¹⁾. ここに用いた BFR, BFS および水砕試料中の初期 S 含有量は各々, 0.70, 1.03 および 1.40% であるので, 第 II 期に次式の反応が完了すれば,



各々 70, 103 および 140 mg の重量増が観測される筈である. 実際には, 74, 71 および 101 mg の重量増が得られた.

つづいて第 III 期は, 硫酸塩が分解して S が SO₂ 等の形で離脱する期間である¹¹⁾. 今, この反



応が次式にしたがって起るとした時の極大値からの最大重量減少量は, 各スラグについて, 各々

11) 森下 仁, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, **61** (1975), S. 394, **63** (1977), S. 60.

88, 128 および 175 mg である。実際には各々 86, 136 および 148 mg であった。

すなわち、実験室的に還元雰囲気中で再溶解した BFR 試料の場合は、重量変化量は CaS の硫酸塩化とその分解反応の理論値にほぼ対応している。ところが、現場のスラグ処理場に放置されていた BFS 試料の場合には、反応 (10) から期待される重量増ははるかに少ないにも拘らず、反応 (11) はほぼ予想通りに進行していることを示している。このことは、BFS は風化作用により、CaS の一部が既に酸化されていたためと解釈される。スラグ処理場から採取されるスラグ中には、元素硫黄¹²⁾や $SxOy^{2-}$ (ポリチオネイトイオン) などが検出され⁵⁾、それらの量は大幅に変動すること^{7), 12)}が報告されているが、それらも本報告の結果を裏付けるものであろう。

なお、水砕の場合は、たとえば Ar 雰囲気中では 750°C 以上でもなお重量減少が進行することから、結合水の離脱が緩慢で、反応 (10) が進行する温度領域でも一部脱水反応が並行して進んでいたと推定され、これが理論値と実測値に食い違いをもたらした原因とみなされる。水砕試料では硫黄の溶出速度が小さく、黄色水の発生が一般には認められないとされるが、それは脱水反応や S の酸化反応速度がこのように緩慢であることと密接に関係していると考えられる。

6. 考 察

Pelton ら¹⁰⁾は、42.7 CaO, 38.8 SiO₂, 17.8 Al₂O₃, 0.07 MgO wt% のスラグに酸素を含むガスを吹きつけ、1360~1460°C の範囲で脱硫速度を測定している。その結果を本研究の温度域に外挿すると $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/min. cm}^2$ となり、本研究の結果とほぼ一致している。このように、酸素をスラグに吹きつけた場合、脱硫はきわめて迅速であったが、用いた酸素の利用率は最大で 5% 程度であった。ガス吹き込み法を採用すれば、利用率は向上すると思われるが、工業的には空気の使用を前提とすれば、利用率は維持できたとしてもガスの処理量が格段に大きくなる。したがって、空気による熔融スラグ中の硫黄の酸化脱硫は有効とは思われない。

Fe₂O₃ や MnO₂ の添加の場合には、見掛け上、 $2 \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/min. cm}^2$ の極めて大きな脱硫速度が得られた。しかも、条件の悪い時でも、ガスに比べ圧倒的に高い酸素利用率が得られており、添加方法を工夫すれば、100% 近い利用率も達成し得る。さらに残留する金属イオンは CaS を FeS や MnS のような水に難溶性の化合物に変え得るので、S の溶出速度を大幅に低下させることができる。このように、Fe₂O₃ などの酸化剤の添加は、硫黄の酸化除去と固定化の 2 つの機能により、溶出量を抑制し、発生ガス量も少なくできるので、硫黄の溶出対策に有効な方法と考えられる。

一方、酸化剤添加による硫黄の減少量がほぼ反応式 (5)~(7) に反応することおよび SO₄²⁻ の含有量が定量限界以下であったことは、すくなくとも、ガスや固体状態で添加した場合は硫黄を SO₄²⁻ の形態まで酸化し難いことを示している。したがって、Fig. 1 の B の効果は、熔融スラグにおける処理では期待できず、Fig. 7 に示されるように、700°C~1100°C における固体状態での酸化処理に依らざるを得ないと考えられる¹¹⁾。

7. 結 言

高炉スラグに関係する黄色水発生の問題に関連して、熔融スラグ中の硫黄の挙動を実験的に調査して以下の知見を得た。

- (i) 黄色水発生防止対策に関する熔融スラグに対する処理方法とその効果について総括的に考察した。
- (ii) 熔融スラグに酸素または空気を吹きつけることでスラグの大きな脱硫速度が得られるが、酸素の利用効率は小さい。
- (iii) 熔融スラグに Fe₂O₃ などの酸化剤を添加することにより、大きな脱硫速度と酸素利用効率

12) 越田孝久, 小笠原武司, 畑 俊彦: 鉄と鋼, **63** (1977), S. 427.

が得られる.

- (iv) Fe_2O_3 や MnO_2 の添加は, 硫黄の SO_2 への酸化除去と S の FeS や MnS の形への安定化の2つの効果を有する.

補遺 多硫化イオンの生成反応に関する考察

高炉スラグに関係する黄色水の発生は, 高炉スラグ中の硫黄がそれと接する環境中で多硫化イオンを形成するためと考えられる^{4),6)}. 一方, スラグ中の硫黄の形態は上述のように, 元々の S^{2-} の

Table 3. Reactions and equilibrium equations in the S-H-O system at 25°C.¹³⁾

1. $\text{H}_2\text{S}(\text{aq.}) = \text{HS}^- + \text{H}^+$	$\text{pH} = 7.00 + \log[\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]$
2. $\text{H}_2\text{S}(\text{aq.}) = \text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E = 0.142 - 0.0591\text{pH} - 0.02951 \log[\text{HS}^-]$
3. $\text{HS}^- = \text{S}(\text{s}) + \text{H}^+ + 2\text{e}$	$E = -0.065 - 0.0295 \text{pH} - 0.0295 \log[\text{H}_2\text{S}]$
4. $2\text{S}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E = 0.465 - 0.0889 \text{pH} + 0.148 \log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$
5. $2\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}$	$E = 0.200 - 0.0591 \text{pH} + 0.0074 \log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}^-]^2$
6. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{HSO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E = 0.491 - 0.0591 \text{pH} + 0.0148 \log[\text{HSO}_3^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$
7. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E = 0.705 - 0.0887 \text{pH} + 0.0148 \log[\text{SO}_3^{2-}]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$
8. $\text{HSO}_3^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$\text{pH} = 7.26 + \log[\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-]$
9. $5\text{H}_2\text{S}(\text{aq.}) = \text{S}_5^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}$	$E = 0.200 - 0.0739 \text{pH} + 0.0074 \log[\text{S}_5^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}]^5$
10. $\text{S}_5^{2-} = 5\text{S}(\text{s}) + 2\text{e}$	$E = -0.340 - 0.0295 \log[\text{S}_5^{2-}]$
11. $2\text{S}_5^{2-} + 15\text{H}_2\text{O} = 5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 30\text{H}^+ + 24\text{e}$	$E = 0.331 - 0.0739 \text{pH} + 0.0025 \log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^5/[\text{S}_5^{2-}]^2$
12. $5\text{HS}^- = \text{S}_5^{2-} + 5\text{H}^+ + 8\text{e}$	$E = 0.03 - 0.0369 \text{pH} + 0.0074 \log[\text{S}_5^{2-}]/[\text{HS}^-]^5$

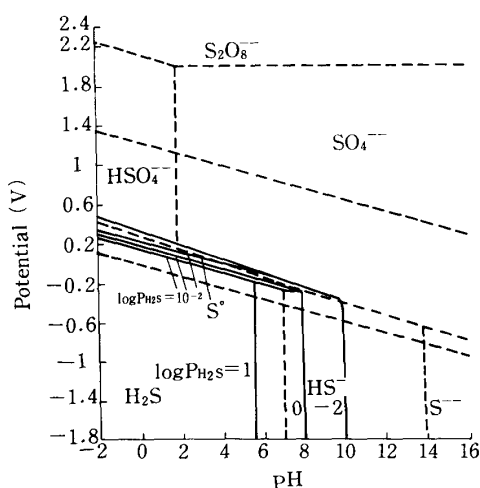


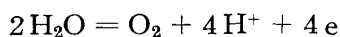
Fig. 8. A potential-pH diagram for the stable equilibria of the S-H₂O system at 25°C.

状態から出発して種々の酸化状態を取り得る上に, 室温付近では反応速度が比較的小さいために, 種々の準安定状態を可能とし, 複雑な挙動をとるとされる.

Pourbaix ら¹³⁾によれば, S-H₂O 系の可能な反応とそれらの電位と pH の関係式は Table 3 のように総括される. これらの式を用いて, S-H₂O 系の究極的な平衡状態における S の存在状態は電位と pH に依存して, Fig. 8 のように考えられている¹³⁾. ここに, (a) および (b) は各々次式の関係を示す.



$$E_0 = 0.000 - 0.0591 \text{pH} \quad (\text{a})$$



$$E_0 = 1.228 - 0.0591 \text{pH} \quad (\text{b})$$

この図から, 通常的环境下では, 最終的に S はほぼ SO_4^{2-} の状態で安定に存在し, わずかに, かなり還元

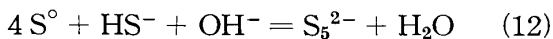
性の条件下でかつやや酸性領域では, 固体硫黄もしくは H_2S として, ややアルカリ性領域で HS^- として存在するとみなされる. しかし, 現実には, 種々の準安定平衡系が存在するので, 今 SO_4^{2-} までに酸化される以前で, 多硫化イオンが関係する反応を考え, 準安定平衡の電位-pH 図を Table 3 の式を用いて計算すると Fig. 9 が得られる. ここで多硫化イオンとしては S_5^{2-} で代表させている. 図の実線で表した領域では多硫化イオンの存在領域は無い. そこで多硫化イオンの存在領域と

13) M. Pourbaix: *Atlas D'Équilibres Électrochimiques à 25°C.* Gauthier-Villars & Cie Editeur Paris (1963), 548.

して、濃度が $0.01 \text{ g} \cdot \text{at/l}$ までの領域を考える
と、太い実線 (⑩, ⑪, および ⑫) で囲まれた
領域が計算される。他の成分は通例にしたがっ
て、すべて $C=1 \text{ g} \cdot \text{at/l}$ とした。この図によれ
ば、 $C=0.01$ 以上の濃度の多硫化イオン水溶液
が、かなり還元性の領域で極めて狭小な部分で
はあるが、準安定的に存在し得ることが明らか
である。

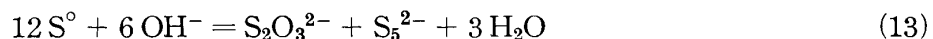
多硫化イオンがこのような領域付近で生成し
得ることは、実験室的には以下のような反応を
用いて確かめることができる。

- i) 元素硫黄 (S^0) と水硫化イオンとの反
応¹⁴⁾



この反応は多硫化イオン溶液の調整に利用さ
れ¹⁴⁾、黄色水を実験室的に生成するには最も容
易であり、従来より黄色水生成反応機構として、
しばしば指摘されている反応である^{3), 4), 7)}。

- ii) 元素硫黄 (S^0) のアルカリ溶液中におけ
る不均化反応¹⁴⁾



蒸留水中でも長時間煮沸すれば、黄緑色の多硫化イオンによる呈色が認められる。この反応は多
硫化物の工業的製造にも利用されるといわれる¹⁴⁾。

- iii) HS^- 含有溶液における pH の低下

徐冷高炉スラグなどを水中に放置して得られる pH が 11~12 の HS^- を含む溶液に CO_2 ガスを
吹きこむと、溶液は CaCO_3 の沈澱を生成しつつ pH を連続的に低下させるが、pH=7~8 の領域で
黄色を呈する。さらに CO_2 を吹きこむとこの黄色は消滅する。電位規制や溶存酸素の変化量の測
定なども実施していないので、この過程における反応機構の詳細は不明であるが、Fig. 9 で右側の
pH の高い領域にあった溶液が pH の低下とともに、 S_5^{2-} の準安定領域を通過したことを示すと考
えられる。

Fig. 9 からは、以上の他に、元素硫黄 $\text{S}^0(\text{S})$ と $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ との反応および H_2S と $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ との反応
による多硫化イオン生成の可能性が予想されるが、前者において、チオ硫酸と元素硫黄との反応を
利用した場合には、実験室的に再現できなかった。反応温度や pH との関係について、さらに検討
を要すると思われる。

従来、黄色水の生成機構としては、遊離硫黄と硫黄含有水溶液との反応が指摘され^{3), 4), 7)}ている
が、これは上記 i) の反応に対応すると考えられる。また、現実のスラグ堆積層の内部では、水和
反応等の進行により温度が数 10 度に達することが指摘されており¹⁵⁾、ii) の反応による多硫化物生
成の可能性が示唆される¹⁵⁾。

これらの機構は元素硫黄の存在が多硫化イオンの形成に重要な役割を果たすことを示すもので、
高温における遊離硫黄形成の可能性¹⁶⁾や散水等に伴って発生し得る H_2S の関与する反応など、遊
離硫黄の形成機構の解明が今後の課題である。

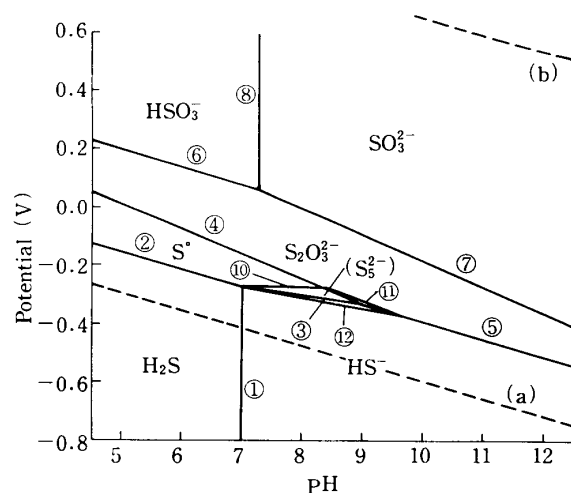


Fig. 9. A potential - pH diagram for the metastable equilibria of the S-H₂O system at 25°C.

The Numerals correspond to the numbers of equations in Table 3. Triangular region formed by the lines 10, 11 and 12 corresponds to the metastable region of polysulfide (S_5^{2-}) ion with 0.01 g at/l .

14) 13) と同文献, pp. 62.

15) 鈴木明夫: 第 13 回鉄鋼製錬研究懇談会, 東北大学選鉱製錬研究所, 昭和 52 年 11 月 14 日.

16) W.A. Archibald, L.A. Leonard, & A.M.A. Mincer: J. Iron Steel Inst., **200** (1962), 113.

また iii) で示したように, 還元性の条件では遊離硫黄が直接関与しない多硫化イオン生成機構も考えられ, 板谷ら⁶⁾は硫化物やチオ硫酸イオンの関与を指摘している.

以上の考察から明らかなように, 多硫化イオンは比較的還元性の条件で, このイオン領域に隣接するイオン種や化学種同志の反応により生成するので, これを抑止するには, ①遊離硫黄を含め還元性のイオン種や化学種の発生を抑制する, ②酸化性の条件を確保する, ことが基本的に重要であると考えられる.

本研究の遂行にあたり, 東北大学選鉱製錬研究所の微少部エックス線分析室 佐藤雄孝技官には EPMA 分析で, さらに大谷研究室の研究員各位には実験遂行の中で貴重な御援助をいただきました, また, 同所戸沢一光教授には, 硫黄溶出後の挙動に関する考察に有益な討論をいただきました. ここに深謝の意を表す. なお, 本研究の一部は, 日本鉄鋼協会 石原・浅田奨学金 および同協会 スラグの有効利用に関する基礎研究の研究費によるもので, 記して感謝の意を表す.